

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/25333 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 69/00,  
B29B 7/00. 7/30

Krefeld (DE). KORDS, Christian [DE/DE]; Am Oberfeld  
39, 47829 Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09247

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. September 2000 (21.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 630.6 4. Oktober 1999 (04.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÜLLER, Matthias  
[DE/DE]; Dahlerdyk 45, 47803 Krefeld (DE). DIET-  
RICH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Breslauer Str. 31, 47829  
Krefeld (DE). IDEL, Karsten-Josef [DE/DE]; Am  
Schwarzkamp 38, 47802 Krefeld (DE). KOHLGRÜBER,  
Klemens [DE/DE]; Selbach 11, 51515 Kürten (DE).  
WEYRICH, Frank [DE/DE]; Wupperstr. 68, 51371  
Leverkusen (DE). KARBACH, Alexander [DE/DE];  
Scheiblerstr. 81, 47800 Krefeld (DE). ELSNER, Thomas  
[DE/DE]; Haus-Endt-Str. 205, 40593 Düsseldorf (DE).  
HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a, 47803

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF A THERMOPLASTIC POLYMER BLEND  
AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KONTINUIERLICHEN HERSTELLEN EINES THERMO-  
PLASTISCHEN POLYMERBLENDS UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method and to a device for producing a thermoplastic polymer blend from a polycarbonate,  
a thermoplastic polyester and/or vinyl polymers and optionally further additives. The invention also relates to the use of such a  
polymer blend.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen eines thermoplastischen Poly-  
merblends aus Polycarbonat, einem thermoplastischen Polyester und/oder Vinylpolymerisaten sowie ggf. weiteren Zusätzen und die  
Verwendung eines solchen Polymerblends.

WO 01/25333 A1



**Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen eines thermoplastischen Polymerblends und dessen Verwendung**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen eines thermoplastischen Polymerblends aus Polycarbonat, einem thermoplastischen Polyester und/oder Vinylpolymerisaten sowie ggf. weiteren Zusätzen und die Verwendung eines solchen Polymerblends.
- 10 Die Herstellung thermoplastischer Polymerblends ist in verschiedensten Ausführungen bekannt. Dies geschieht durch Aufschmelzen und anschließendes Vermischen der Blendpartner mit Hilfe von beispielsweise Schneckenaggregaten oder Knetaggregaten (beispielsweise Compoundierung mittels Extrudern oder Spritzgießmaschinen). Die Ausgangsthermoplaste des Blends liegen dabei vor dem Aufschmelzen als Fest-
- 15 stoffe, beispielsweise in Form von Granulaten oder Pulvern, vor. Im Vermischungsschritt werden neben den Thermoplast-Blendpartnern häufig auch noch weitere Zusätze hinzugefügt. So beschreibt die WO 92/19676 ein Verfahren zum Herstellen von Polymerblends, wobei beide zu vermischenden Polymere zunächst aufgeschmolzen werden und dann beide Polymerströme miteinander vermischt werden. Bei dieser
- 20 bekannten Blendherstellung wird bei der Vermischung eine kontinuierliche faserförmige Morphologie ausgebildet, die eine Verstärkung des Polymerblends bewirkt. Das Polymer, das zur Ausbildung der Fasern befähigt ist, stammt aus dem Bereich der flüssigkristallinen Thermoplaste (LCP). Ein anderes Verfahren ist in der US-A 4,547,541 beschrieben. Auch dort werden zwei verschiedene Polymere zunächst
- 25 getrennt aufgeschmolzen und die beiden Polymerschmelzströme auf eine bestimmte Temperatur gebracht, um ein optimales Vermischen unter Beibehaltung der gewünschten Eigenschaften zu erreichen.
- 30 Aus der EP-A 0 340 655 ist darüber hinaus ein Verfahren bekannt, bei dem thermisch inkompatible Polymere miteinander vermischt werden können. Auch hier werden die einzelnen Polymerströme zunächst in separaten Extrudern auf ein vorbe-

stimmtes Temperaturniveau gebracht, um anschließend vermischt zu werden. Polymere werden als thermisch unverträglich definiert, wenn zwischen ihren thermischen Verarbeitungsfenstern ein nicht abgedeckter Temperaturbereich von mehr als 5°C liegt.

5

Im Stand der Technik werden also die Thermoplaste, aus denen das Polymerblend hergestellt wird, am Ort der Blendherstellung in fester Form angeliefert. Die der Anlieferung vorausgehende Herstellung der Thermoplaste (Primärproduktion) findet in aller Regel in räumlicher Entfernung vom Ort der Blendherstellung statt und erfolgt durch chemische Verknüpfung (beispielsweise Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition) monomerer Bausteine. Die Anlieferung der Thermoplaste in fester Form zu dem Ort der Blendherstellung setzt voraus, dass die Thermoplaste in der Primärproduktionsstätte durch Abkühlen erstarrt und anschließend gegebenenfalls granuliert werden. Aus dieser allgemeinen üblichen Vorgehensweise ergeben sich folgende Nachteile:

15

Die beschriebene Schritte Abkühlen, Erstarrung, Granulierung, Lagerung, Transport und Aufschmelzen verursachen Kosten und einen logistischen Aufwand. Gleichzeitig führt der benötigte Energieverbrauch zu einer Belastung der Umwelt. Das Aufschmelzen der Blendkomponenten im Compoundierbetrieb stellt weiterhin eine zusätzliche thermische Belastung der Thermoplaste dar, die zu einer Schädigung und damit schlechteren Blendeigenschaften führen können. Dies gilt insbesondere für temperaturempfindliche Polymere. Schließlich kann sich am Ort der Blendherstellung vor dem Aufschmelzen eine Trocknung der eingesetzten Thermoplaste als notwendig erweisen, wenn bei Transport und Lagerung aufgenommene Feuchtigkeit zu Polymerabbau der Thermoplaste in der Schmelze führen würde. Des weiteren sind die vorgenannten bekannten Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Polymerblends konstruktiv aufwendig, da die einzelnen Produktströme nach Aufschmelzen zunächst auf ein bestimmtes Temperaturniveau gebracht werden müssen, um optimal miteinander vermischt werden zu können.

20

25

30

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Herstellen eines thermoplastischen Polymerblends aus Polycarbonat und mindestens einem thermoplastischen Polyester und/oder elastomeren Polymerisaten sowie ggf. weiteren Zusätzen anzugeben, bei dem auf die beschriebenen Erstarungs-, Granulier-, Transport-, Trocknungs- und Aufschmelzschritte für mindestens einen Thermoplasten verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wird verfahrensmäßig durch die folgenden Schritte gelöst:

- 10 - Entnahme mindestens eines zur Herstellung des Polymerblends verwendeten Thermoplasten bevorzugt Polycarbonat oder Polybutylenterephthalat, besonders bevorzugt aromatisches Polycarbonat in geschmolzenem Zustand direkt aus der Primärproduktion,
- gegebenenfalls Aufschmelzen der zuzumischenden Blendkomponenten,
- 15 - Zufügen der zuzumischenden Blendkomponenten zu der der Primärproduktion entnommenen Thermoplastschmelze,
- Mischen aller Komponenten in einer Mischstrecke und
- Abkühlen und gegebenenfalls Granulieren der Polymerschmelze.

20 Die erfindungsgemäß hergestellte Polymerschmelze eignet sich insbesondere zur Herstellung von Halbzeugen, wie beispielsweise Folien, Massivplatten, Stegdoppelplatten, Profile oder Rohre.

Im Falle der bevorzugten Entnahme von Polycarbonat aus der Primärproduktion besteht die Lösung der Aufgabe vorrichtungsgemäß aus einer Anlage im wesentlichen bestehend aus einem in einem ersten Abscheider angeordneten Rohrverdampfer, einem in einem zweiten Abscheider angeordneten Strangverdampfer, mindestens einem Extruder zum Aufschmelzen der Blendkomponenten, mindestens einem Mischer, vorzugsweise einem statischen Mischer, und gegebenenfalls einer Vorrichtung zum Granulieren des Polymerblends, wobei die einzelnen Komponenten durch Rohrleitungen miteinander verbunden sind.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird schmelzflüssiges Polycarbonat aus der Primärproduktion verwendet, wobei die Temperatur des Polycarbonats vor Zufügen der zuzumischenden Blendkomponenten 220 bis 320°C, bevorzugt 270 bis 300°C, besonders bevorzugt 280 bis 290°C beträgt.

Da bei manchen Herstellungsverfahren die Temperatur der Polycarbonatschmelze bis 350°C beträgt, ist ein Beimischen temperaturempfindlicher Blendkomponenten bei dieser Temperatur ohne Schädigung der zuzumischenden Blendkomponenten nicht möglich. Doch es ist bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung, deren Aufbau weiter unten noch näher beschrieben wird, möglich, die aufgeschmolzenen Blendkomponenten unmittelbar in die Polycarbonatschmelze einzumischen. Dies führt zu einer deutlichen Verbesserung des Verfahrens, da auf die weiter oben beschriebenen Schritte (Erstarrung, Granulierung, Lagerung, Transport, Trocknung, Aufschmelzung) sowie auf entsprechende Temperierungskomponenten verzichtet werden kann, so dass einerseits der konstruktive Aufwand, auch für die Steuerung und Regelung, und andererseits auch die Baugröße der Anlage und damit deren Kosten minimiert werden können. Gleichfalls lässt sich die Umweltbelastung reduzieren. Schließlich ist es möglich, ohne Variierung der Temperaturen eine herkömmliche Anlage zur Polycarbonatherstellung auch zur Herstellung des gewünschten Polymerblends aus Polycarbonat und wenigstens einem Blendpartner zu nutzen.

In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei dem Thermoplasten, der der Primärproduktion in geschmolzenem Zustand entnommen wird um thermoplastische Polyester, bevorzugt Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt Polybutylenterephthalat. Die Temperatur der Polybutylenterephthalat-Schmelze beträgt 220 bis 320°C bevorzugt 230 bis 300°C, besonders bevorzugt 240 bis 280°C beim Zufügen der anderen Blendkomponenten.

Ein bevorzugt herzustellendes Polymerblend enthält

- 5           A:    2 bis 98 Gew.-Teile thermoplastische Polyester, bevorzugt in Summe 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und/oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, insbesondere bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat
- 10           B:    2 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,
- C:    0 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat,
- 15           D:    0 bis 25 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-Teile Additive, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - D 100 ergibt.

Ein weiteres bevorzugt herzustellendes Polymerblend enthält

- 20           A:    2 bis 98 Gew.-Teile thermoplastische Polyester, bevorzugt in Summe 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und/oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, insbesondere bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat
- 25           B:    2 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,
- 30           C:    0 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat,

D: 0 bis 30 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl-copolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,

5 E: 0 bis 25 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-Teile Additive, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - E 100 ergibt.

Ein weiteres bevorzugt herzustellendes Polymerblend enthält:

10

A: 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 60 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,

15

B: 0 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat

20

C: 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl-copolymerisat, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat,

D: 0 bis 30 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 25 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 17 Gew.-Teile Additive, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - D 100 beträgt.

25

Aromatische Polycarbonate werden im folgenden beschrieben:

30

Erfindungsgemäß kann jedes Polycarbonat eingesetzt werden. Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Auch eine Mischung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate kann verwendet werden. Die Polycarbonate können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden.

Bevorzugte Polycarbonate sind solche Homopolycarbonate und Copolycarbonate auf Basis der Bisphenole der allgemeinen Formel (I),

5 HO-Z-OH (I)

**worin**

10 Z ein divalenter organischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der eine oder mehrere aromatische Gruppen enthält.

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind Bisphenole, die zu den folgenden Gruppen gehören:

## Dihydroxydiphenyle,

15      **Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,**  
          **Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,**  
          **Indanbisphenole**

**Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,**

**Bis-(hydroxyphenyl)-ether,**

20      Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,  
           Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,  
           Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide und

**$\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole.**

25 Auch Derivate der genannten Bisphenole, die zum Beispiel durch Alkylierung oder Halogenierung an den aromatischen Ringen der genannten Bisphenole zugänglich sind, sind Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I).

Beispiele für Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) sind insbesondere die  
30 folgenden Verbindungen:

## Hydrochinon,



- Resorcin,  
4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfid,  
Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon,  
5 Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,  
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,  
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p/m-diisopropylbenzol,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan,  
1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
10 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-methylcyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan.  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,  
15 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (d.h. Bisphenol A),  
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
20 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-o-diisopropylbenzol,  
 $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol (d. h. Bisphenol M),  
25  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol und  
Indanbisphenol.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind das Homopolycarbonat auf Basis von  
Bisphenol A, das Homopolycarbonat auf Basis von 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-  
30 trimethylcyclohexan und die Copolycarbonate auf Basis der beiden Monomere  
Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die beschriebenen Bisphenole gemäß der allgemeinen Formel (I) können nach bekannten Verfahren, z.B. aus den entsprechenden Phenolen und Ketonen, hergestellt werden.

5

Die genannten Bisphenole und Verfahren zu ihrer Herstellung sind zum Beispiel beschrieben in der Monographie H. Schnell, "Chemistry and Physis of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 und in US-A 3 028 635, in US-A 3 062 781, in den US-A 2 999 835, in US-A 3 148 172, in US-A 2 991 273, in US-A 3 271 367, in US-A 4 982 014, in US-A 2 999 846, in DE-A 1 570 703, in DE-A 2 063 050, in DE-A 2 036 052, in DE-A 2 211 956, in DE-A 3 832 396, und in FR-A 1 561 518 sowie in den Japanischen Offenlegungsschriften mit den Anmeldenummern 62039/1986, 62040/1986 und 105550/1986.

15

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und seine Herstellung ist z.B. beschrieben in den US-A 4 982 014.

Indanbisphenole und ihre Herstellung sind zum Beispiel beschrieben in US-A 3 288 864, in JP-A 60 035 150 und in US-A 4 334 106. Indanbisphenole können zum Beispiel aus Isopropenylphenol oder dessen Derivaten oder aus Dimeren des Isopropenylphenols oder dessen Derivaten in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden.

Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind zum Beispiel die Herstellung aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder aus Bisphenolen mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, oder aus Bisphenolen mit Kohlensäureestern nach dem Schmelzeumesterungsverfahren. Diese Herstellverfahren sind z.B. beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physis of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 31-76,

30

Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964. Die genannten Herstellverfahren sind auch beschrieben in D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648 bis 718 und in U. Grigo, K. Kircher und P.R. Müller "Polycarbonate" in Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, Seiten 117 bis 299 und in D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(estercarbonate) Copolymers" in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980).

Das Schmelzeumesterungsverfahren ist insbesondere beschrieben in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Band 9, S. 44 bis 51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 sowie in DE-A 1 031 512, in US-A 3 022 272, in US-A 5 340 905 und in US-A 5 399 659.

Bei der Herstellung von Polycarbonat werden bevorzugt Rohstoffe und Hilfsstoffe mit einem geringen Grad an Verunreinigungen eingesetzt. Insbesondere bei der Herstellung nach dem Schmelzeumesterungsverfahren sollen die eingesetzten Bisphenole und die eingesetzten Kohlensäurederivate möglichst frei von Alkaliionen und Erdalkaliionen sein. Derart reine Rohstoffe sind zum Beispiel erhältlich, indem man die Kohlensäurederivate, zum Beispiel Kohlensäureester, und die Bisphenole umkristallisiert, wäscht oder destilliert.

Bei der Herstellung von Polycarbonaten nach dem Schmelzeumesterungsverfahren kann die Reaktion des Bisphenols und des Kohlensäurediesters kontinuierlich oder diskontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselkaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren durchgeführt werden.

Kohlensäurediester, die zur Herstellung von Polycarbonaten eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Diarylester der Kohlensäure, wobei die beiden Arylreste bevorzugt jeweils 6 bis 14 C-Atome haben. Vorzugsweise werden die Diester der Kohlensäure auf der Basis von Phenol oder alkylsubstituierten Phenolen, also zum Beispiel Diphenylcarbonat oder Dikresylcarbonat, eingesetzt. Bezogen auf 1 Mol Bisphenol werden die Kohlensäurediester bevorzugt in einer Menge von 1,01 bis 1,30 Mol, besonders bevorzugt in einer Menge von 1,02 bis 1,15 Mol eingesetzt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate haben bevorzugt ein Gewichtsmittel der molaren Masse ( $\bar{M}_w$ ), welches sich beispielsweise durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung bestimmen lässt, von 10 000 bis 200 000 g/mol. Besonders bevorzugt haben sie ein Gewichtsmittel der molaren Masse von 12 000 bis 80 000 g/mol.

Die mittlere molare Masse der erfindungsgemäßen Polycarbonate kann zum Beispiel in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an Kettenabbrechern eingestellt werden. Die Kettenabbrecher können einzeln oder als Mischung verschiedener Kettenabbrecher eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind sowohl Monophenole als auch Monocarbonsäuren. Geeignete Monophenole sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol, Cumylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, sowie langkettige Alkylphenole, wie z.B. 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol oder Monoalkylphenole bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten wie z.B. 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol oder 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol. Geeignete Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, Alkylbenzoesäuren und Halogenbenzoesäuren.

Bevorzugte Kettenabbrecher sind Phenol, p-tert.-Butylphenol, 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol und Cumylphenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt bevorzugt zwischen 0,25 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Bisphenole.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern. Geeignete Verzweiger sind z.B. solche mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen oder solche mit drei oder mehr als drei Carbonsäuregruppen.

Geeignete Verzweiger sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-terephthalsäureester, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol sowie 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid, 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, Trimesinsäuretrichlorid und  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenol)-1,3,5-triisopropylbenzol.

Bevorzugte Verzweiger sind 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

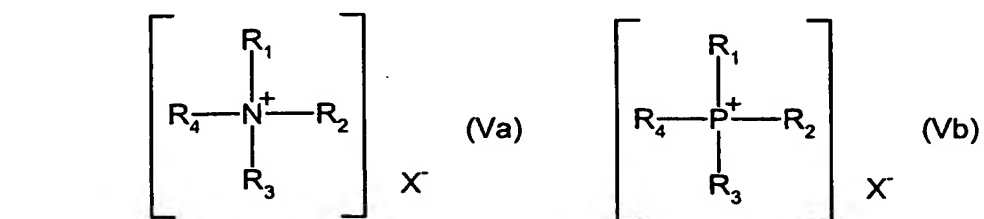
Die Menge der gegebenenfalls einzusetzenden Verzweiger beträgt bevorzugt 0,05 Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Bisphenolen.

Die Verzweiger können zum Beispiel im Falle der Herstellung des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit den Bisphenolen und den Kettenabbrechern in der wässrig alkalischen Phase vorgelegt werden, oder in einem organischen Lösungsmittel gelöst zusammen mit den Kohlensäurederivaten zugegeben

werden. Im Falle des Umesterungsverfahrens werden die Verzweiger bevorzugt zusammen mit den Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen dosiert.

5 Bevorzugt einzusetzende Katalysatoren bei der Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren sind die literaturbekannten Ammoniumsalze und Phosphoniumsalze (siehe beispielsweise US-A 3 442 864, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 und DE-A 19 539 290).

Beispiele dafür sind die durch die allgemeinen Formeln (Va) und (Vb) gegeben:



10 worin

$R_1$  bis  $R_4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyle/Aryle oder Cycloalkyle sein können und  $X^-$  ein Anion ist, bei dem das korrespondierende Säure-Base-Paar

15  $H^+ + X^- \rightleftharpoons HX$  einen  $pK_B$ -Wert von kleiner als 11 besitzt.

Geeignete Ammoniumsalze bzw. Phosphoniumsalze sind beispielsweise

20 Tetramethylammoniumtetraphenylboranat,  
Tetraphenylphosphoniumphenolat,  
Tetraphenylphosphoniumfluorid,  
Tetraphenylphosphoniumtetraphenylboranat,  
Dimethyldiphenylammoniumhydroxid,  
Tetraethylammoniumhydroxid,  
25 Tetramethylammoniumhydroxid,  
Tetramethylammoniumacetat und  
Tetramethylammoniumfluorid.

Bevorzugt einzusetzende Katalysatoren sind auch Guanidine gemäß US-A 5 319 066, geeignet sind aber auch Imidazole.

- 5 Die Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-4}$  mol, besonders bevorzugt in einer Konzentration von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  mol bezogen auf 1 mol Bisphenol eingesetzt.

- 10 Die Katalysatoren können allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden; sie können zu Beginn des Verfahrens oder erst im Verlauf des Verfahrens zugesetzt werden.

- 15 Im Falle der Verwendung von Katalysatorkombinationen können auch Alkali- oder Erdalkali-Verbindungen bzw. -Salze mitverwendet werden, und zwar im Verlauf des Verfahrens, also in der Polykondensationsphase, wie dies im bereits zitierten US-A 5 399 659 dargelegt ist.

- 20 Thermoplastische Polyester werden im folgenden beschrieben: Als thermoplastische Polyester werden bevorzugt Polyalkylenterephthalate eingesetzt. Die Polyalkylenterephthalate sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

- 25 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol-, Butandiol-1,4- und/oder Propandiol-1,3-Reste.

- 30 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cyclo-

aliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

5

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol-, Propandiol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphaatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- $\beta$ -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

20

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol, Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate. Besonders bevorzugt sind also Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und Polyethylenterephthalat und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate. Ganz besonders bevorzugt ist Polybutylenterephthalat.

25

30



Bevorzugt enthalten Mischungen von Polyalkylenterephthalaten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

- 5 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

- Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. 10 Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Pfropfpolymerisate und thermoplastische Vinylcopolymerisate stellen gemeinsam die Gruppe der Vinylpolymerisate dar.

- 15 Pfropfpolymerisate werden im folgenden beschrieben: Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie 20 sie z.B. in Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

25

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C umfassen Pfropfpolymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

10 C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C,

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der  
15 DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

20 Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

25 Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pfropfreaktion von

$\alpha$  10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)-Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches  
30 aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acryl-

nitril oder (Meth)-Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pfropfaufgabe C.1 auf

- 5         $\beta$         30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf  $\beta$ , Butadienresten als Pfropfgrundlage C.2.

- 10        Der Gelanteil der Pfropfgrundlage  $\beta$  beträgt im allgemeinen mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  des Pfropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 0,6  $\mu\text{m}$ .

- 15        (Meth)-Acrylsäureester  $\alpha$  sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

- 20        Die Pfropfgrundlage  $\beta$  kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf  $\beta$ , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage  $\beta$  besteht aus reinem Polybutadien.

- 25        Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

- 30        Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenzmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

- 5         $\tau$ .     20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $< -20^{\circ}\text{C}$  als Pfropfgrundlage C.2 und
- $\delta$ .     10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pfropfmonomere C.1.
- 10     Die Acrylatkautschuke  $\tau$  der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf  $\tau$ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise
- 15     Halogen- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind

20     Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylben-

25     zole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

- 5 Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage  $\tau$ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage  $\tau$  zu beschränken.

10

Bevorzugt „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage  $\tau$  dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-

15 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage  $\tau$  sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropf-

20 aktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-

25 Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pffropfpolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

30 Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter

Pfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

5 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

10 Thermoplastische Vinylcopolymerisate werden im folgenden beschrieben: Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate D.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

15 D.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20 D.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate  
25 (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate D.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

30 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus D.1.1 Styrol und D.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß D.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Die thermoplastischen Vinyl(co)polymerisate D und die Pfropfpolymerisate C können bei ihrer Herstellung als Gemisch anfallen und als solches im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Additive werden wie folgt beschrieben: Übliche Additive sind z.B.: Füllstoffe (z. B. mineralische Füllstoffe), Verstärkungsstoffe (z. B. Glasfasern), Stabilisatoren (zum Beispiel UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren), Antistatika, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzadditive, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Farbstoffe und Pigmente. Die genannten und weitere geeignete Additive sind zum Beispiel beschrieben in Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989. Die Additive können alleine oder in Mischung bzw. in Form von Masterbatchen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungsstoffe können z.B. Glasfasern, Glaskugeln, Glasgewebe, Glasmatten, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, Kaliumtitanat-Fasern, Naturfasern, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Feldspat, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Kaolin, Titandioxid, Wollastonit, u.a. zugesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Talkum und Kaolin, besonders bevorzugt Glasfasern. Die Füllstoffe und Verstärkungsstoffe können mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

Als Flammenschutzmittel können handelsübliche organische Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Auch mineralische Flammenschutzadditive wie Magnesiumhydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z.B. DE-OS 4 236 122) können eingesetzt werden. Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte Verbindungen seien beispielhaft und vorzugsweise genannt: Ethylen-1,2-bistetrabromphthalimid, epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz, Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat, Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat, Pentabrompolyacrylat, bromiertes Polystyrol. Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß WO98/17720 (PCT/EP/05705) geeignet, bevorzugt sind Triphenylphosphat (TPP), Resorcinol-bis(diphenylphosphat) einschließlich Oligomere (RDP) sowie Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat einschließlich Oligomere (BDP), Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat und deren Mischungen. Als Stickstoffverbindungen kommen insbesondere Melamin und Melamincyanurat in Frage. Als Synergisten sind z.B. Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid und Antimonpentoxid, nanoskalige Mineralien wie z.B. Bariumsulfat, Zinkverbindungen, Zinnverbindungen wie z.B. Zinnstannat und Borate geeignet. Kohlenstoffbildner und Tetrafluorethylenpolymerisate können zugesetzt werden.

Als Stabilisatoren können beispielsweise sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, sowie verschieden substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen eingesetzt werden.

Als Pigmente können beispielsweise Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid, Ruß, Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene, Nigrosin und Anthrachinone eingesetzt werden.

Als Nukleierungsmittel können beispielsweise Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.



Als Gleit- und Entformungsmittel können Esterwachse, Penteritrytstearat (PETS), langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von 28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse eingesetzt werden.

Als Weichmacher können beispielsweise Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid eingesetzt werden.

Bevorzugt ist die Verwendung der nach den dargestellten Verfahren hergestellten Polymerschmelze zur Herstellung von Granulat oder Halbzeugen, wie beispielsweise Folien, Massivplatten, Stegdoppelplatten, Profile oder Rohre.

Nach einer bevorzugten Lehre der Erfindung erfolgt die Förderung des Produktstromes mittels großmäuligen Zahnradpumpen. Dabei sind alle produktführenden Teile der einzelnen Komponenten beheizt ausgeführt, die mit dem Produkt in Berührung tretenden Elemente mit eisenarmen Werkstoffen ausgekleidet. Als eisenarme Werkstoffe werden bevorzugt Alloy 59 (2.4605), Inconell 686 (2.4606), Alloy-B2, Alloy C22, Alloy-C276, Alloy-C4, Alloy B2, Alloy B3 oder Alloy B4 eingesetzt.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass als Extruder zum Aufschmelzen der Blendkomponenten ein Gegendrallextruder oder ein Gleichdrallextruder vorgesehen ist. Besonders gute Ergebnisse wurden dadurch erzielt, dass als Mischer zum Vermischen der Komponenten ein statischer Mischer vorgesehen ist. Dabei beträgt das Verhältnis von Mischlänge L zu Mischdurchmesser D des statischen Mixers bevorzugt  $L:D = 14:1$ .

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer lediglich ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung, bei dem Polycarbonat der Primärproduktion in geschmolzenem Zustand entnommen wird, näher erläutert.

5 In der einzigen Figur ist schematisch eine Anlage zur Direktcompoundierung eines Blends aus Polycarbonat, Pfropfpolymerisat, Vinylcopolymer und Additiven (sogenanntes Bayblend®) bzw. Polycarbonat, Polybutylenterephthalat, Pfropfpolymerisat und Additiven (sogenanntes Pocan®) dargestellt.

10 Im nur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiel (Fig. 1) fördert eine großmäulige Zahnradpumpe 2 Polycarbonatschmelze, die direkt aus einer nicht näher gezeigten Anlage 1 zur Herstellung von Polycarbonat stammt, über eine statische Mischstrecke 3, über die ein Produktseitenstrom aus einem von einem Motor 4 angetriebenen Extruder 5 zum Einmischen der zuzumischenden Blendkomponenten (Pfropfpolymere, Vinyl-copolymere und Additive im Falle von Bayblend® bzw. Polybutylenterephthalat, Pfropfpolymere und Additive im Falle von Pocan®) eingemischt wird und über eine nicht näher bezeichnete Düsenplatte einer Granulierung 6 zu.

20 Zum Aufschmelzen der zuzumischenden Blendkomponenten können auch mehrere Extruder verwendet werden. Die zuzumischenden Blendkomponenten können teilweise auch zwischen der Mischstrecke 3 und dem Extruder 5 direkt dem Schmelzestrom zugemischt werden. Bei dem Versuchsaufbau wurden Rohrleitungen und Ausstragspumpen mit Wärmeträgeröl beheizt. Die Rohrleitungen sind dabei aus Inconel 686 gefertigt.

25 Die Analysenwerte der mit der beschriebenen Anlage hergestellten Polymerblends - produzierte Menge ca. 10 Tonnen - liegen innerhalb der gewünschten Spezifikation entsprechender Blends, hergestellt auf klassischem Weg. Insbesondere im Falle von Pocan® entsprechen die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Tieftemperaturzähigkeit der so hergestellten Formmassen vollständig denen der entsprechenden Polymerblends hergestellt auf klassischem Weg.

30

Die Volumenströme betrugen 330 kg/h Polycarbonatschmelze, dem über die statische Mischstrecke 3 140 kg/h zuzumischende Blendkomponenten im Falle von Bayblend® und 83 kg/h zuzumischende Polymerkomponenten im Falle von Pocan® online zugemischt wurde. Die mit der erfindungsgemäßen Anlage hergestellte Polymerblends weisen einen Restgehalt an Monochlorbenzol von 480 ppm auf.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Polymerblends aus Polycarbonat, einem thermoplastischen Polyester und/oder Vinylpolymerisaten sowie ggf. weiteren Zusätzen gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
  - Entnahme mindestens eines zur Herstellung des Polymerblends verwendeten Thermoplasten in geschmolzenem Zustand direkt aus der Primärproduktion,
  - 10 - gegebenenfalls Aufschmelzen der zuzumischenden Blendkomponenten,
  - Zufügen der zuzumischenden Blendkomponenten zu der der Primärproduktion entnommenen Polymerschmelze,
  - Mischen aller Komponenten in einer Mischstrecke und
  - 15 - Abkühlen und gegebenenfalls Granulieren der Polymerschmelze.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastischer Polyester Polyalkylenterephthalate, bevorzugt Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und/oder Polyethylenterephthalat, besonders  
20 bevorzugt Polybutylenterephthalat (PBT) verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Thermoplasten, der der Primärproduktion im geschmolzenen Zustand entnommen wird, um thermoplastische Polyester, bevorzugt Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt Polybutylenterephthalat handelt.  
25
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Thermoplasten, der der Primärproduktion in geschmolzenem Zustand entnommen wird, um aromatisches Polycarbonat handelt.  
30

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des geschmolzenen Polycarbonats 260 bis 320°C, bevorzugt 270 bis 300°C, besonders bevorzugt 280 bis 290°C beträgt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Polybutylenterephthalat aus der Primärproduktion in geschmolzenem Zustand entnommen wird und die Temperatur des geschmolzenen Polybutylenterephthalats 220 bis 320°C, bevorzugt 230 bis 300°C, besonders bevorzugt 240 bis 280°C beträgt
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Formmassen hergestellt werden, die
- 15 A: 2 bis 98 Gew.-Teile thermoplastische Polyester, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile thermoplastische Polyester, bevorzugt in Summe 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, Polytrimethylenterephthalat und/oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat,
- 20 B: 2 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,
- 25 C: 0 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat,
- D: 0 bis 25 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-Teile Additive
- enthalten, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - D 100 ergibt.
- 30

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Formmassen hergestellt werden, die

5 A: 2 bis 98 Gew.-Teile thermoplastische Polyester, bevorzugt in Summe 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat, Polytrimethylen-terephthalat und/oder Polyethylenterephthalat, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile Polybutylenterephthalat,

10 B: 2 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,

C: 0 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat,

15 D: 0 bis 30 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat, bevorzugt 4 bis 25 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat,

E: 0 bis 25 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-Teile Additive  
20

enthalten, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - E 100 entspricht.

- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass thermoplastische Formmassen hergestellt werden, die

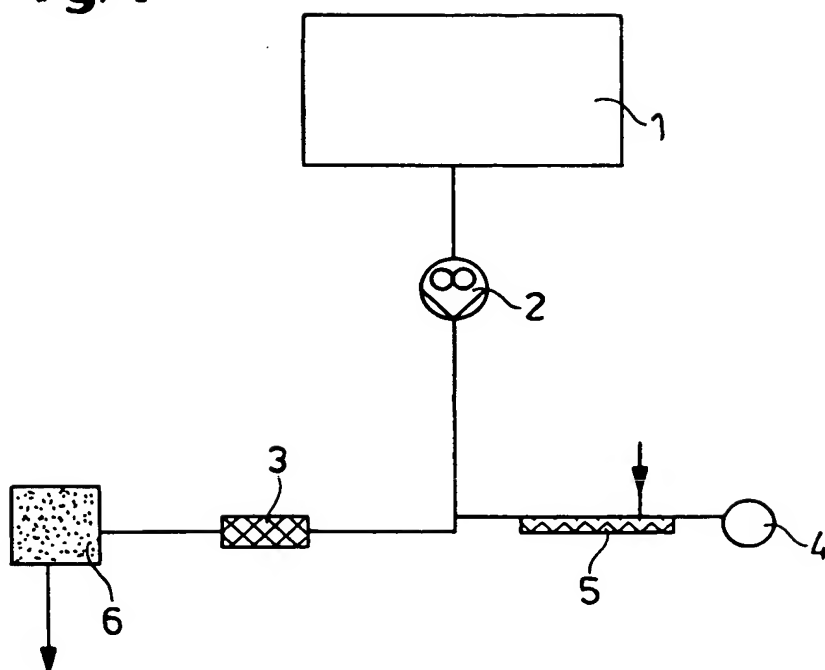
A: 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat, bevorzugt 60 bis 98 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat,

- B: 0 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat
- 5 C: 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastische Vinyl-copolymerisat,
- 10 D: 0 bis 30 Gew.-Teile Additive, bevorzugt 0,05 bis 25 Gew.-Teilen Additive, besonders bevorzugt 0,1 bis 17 Gew.-Teile Additive
- enthalten, wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponenten A - D 100 ergibt.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zuzumischenden Blendkomponenten teilweise oder vollständig physikalisch in fester Form vorgemischt werden.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die zuzumischenden Blendkomponenten teilweise oder vollständig als Masterbatch eingesetzt werden, das heißt, zuvor in der Schmelze vermischt wurden.
- 25 12. Vorrichtung zum kontinuierlichen Herstellen eines thermoplastischen Polymerblendes aus Polycarbonat und einem thermoplastischen Polymer und/oder Vinylpolymerisaten sowie ggf. weiteren Zusätzen, im wesentlichen bestehend aus einer Anlage (1) zur Herstellung von Polycarbonat, wobei die Polycarbonatschmelze direkt aus dieser Anlage entnommen wird und mindestens einem Extruder (5) zum Aufschmelzen der Blendkomponenten, einem Mischer (3) und einer Vorrichtung zum Granulieren des Polymerblends, wobei die einzelnen Komponenten durch Rohrleitungen miteinander verbunden sind.
- 30

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Förderung des Produktstroms großmäulige Zahnradpumpen (2) vorgesehen sind.
- 5 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die produktführenden Teile aller Komponenten beheizt sind.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Produktstrom in Berührung tretenden Elemente aus einem eisenarmen Werkstoff bestehen.
- 10 16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eisenarme Werkstoff ausgewählt ist aus der Reihe: Alloy 59 (2.4605), Inconell 686 (2.4606), Alloy-B2, Alloy C22, Alloy-C276, Alloy-C4, Alloy B2, Alloy B3, Alloy B4.
- 15 17. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der eisenarme Werkstoff aus Alloy 59 (2.4605) besteht.
- 20 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Extruder (5) zum Aufschmelzen der Blendkomponenten ein Gegen-  
drallextruder vorgesehen ist.
- 25 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Extruder (5) zum Aufschmelzen der Blendkomponenten ein Gleich-  
drallextruder vorgesehen ist.
- 30 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischer (3) zum Vermischen der Blendkomponenten ein statischer  
Mischer vorgesehen ist.



21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Mischlänge L zu Mischdurchmesser D des Mischers (8)  $L:D = 14:1$  beträgt.
- 5 22. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten Polymerschmelze zur Herstellung von Halbzeugen.

**Fig. 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09247

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L69/00 B29B7/00 B29B7/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 340 655 A (HIMONT ITALIA) 8 November 1989 (1989-11-08) cited in the application the whole document	1-21
A	US 5 225 488 A (BAIRD DONALD G ET AL) 6 July 1993 (1993-07-06) the whole document	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 December 2000

Date of mailing of the international search report

22.03.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP00/09247

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 21

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

**1. Claims Nos.: 1-21**

A method and a device for producing a thermoplastic polymer blend from i) polycarbonate and ii) a thermoplastic polyester and/or vinyl polymers, characterized in that at least one of the polymers is taken directly from the primary product in a molten state.

**2. Claim No.: 8**

Use of the polymer melt produced according to the method of claims 1-11 for producing semifinished products, for example films, boards, tubes.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0340655 A	08-11-1989	IT 1217462 B	22-03-1990
		AT 109183 T	15-08-1994
		AU 624611 B	18-06-1992
		AU 3396589 A	02-11-1989
		BR 8902059 A	05-12-1989
		DE 68917010 D	01-09-1994
		DE 68917010 T	10-11-1994
		DK 211789 A	03-11-1989
		ES 2057007 T	16-10-1994
		FI 892079 A	03-11-1989
		JP 2084466 A	26-03-1990
		NO 891794 A	03-11-1989
-----			
US 5225488 A	06-07-1993	WO 9219676 A	12-11-1992
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/09247

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L69/00 B29B7/00 B29B7/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 340 655 A (HIMONT ITALIA) 8. November 1989 (1989-11-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-21
A	US 5 225 488 A (BAIRD DONALD G ET AL) 6. Juli 1993 (1993-07-06) das ganze Dokument	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22.03.01

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09247

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
1 - 21

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.



## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-21

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines thermoplastischen Polymerblends aus i) Polycarbonat und ii) thermoplastischen Polyester u/o Vinylpolymerisaten dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein von den Polymeren in geschmolzenem Zustand direkt aus der Primärproduktion entnommen wird.

2. Anspruch : 22

Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1-11 hergestellten Polymerschmelze zur Herstellung von Halbzeugen, z.B. Folien, Platten, Rohre.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P 00/09247

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0340655 A	08-11-1989	IT 1217462 B	22-03-1990
		AT 109183 T	15-08-1994
		AU 624611 B	18-06-1992
		AU 3396589 A	02-11-1989
		BR 8902059 A	05-12-1989
		DE 68917010 D	01-09-1994
		DE 68917010 T	10-11-1994
		DK 211789 A	03-11-1989
		ES 2057007 T	16-10-1994
		FI 892079 A	03-11-1989
		JP 2084466 A	26-03-1990
		NO 891794 A	03-11-1989
US 5225488 A	06-07-1993	WO 9219676 A	12-11-1992